

Fette) — im Gegensatz zu den amerikanischen Befunden — weniger als 2 ppm DDT + DDE. Der höchste Gehalt an DDT + DDE betrug 10 ppm (= 10 mg in 1 kg Fett).

Waren diese Analysen richtig, so mußten die aus den Fettproben isolierten DDT- + DDE-Mengen durch ihre insektizide Wirkung nachweisbar sein. Das war auch tatsächlich der Fall. Die Versuche wurden mit Taufliegen (*Drosophila melanogaster*) ausgeführt, und zwar

1. durch Vergleich der Abtötungsgeschwindigkeiten der DDT- + DDE-Rückstände mit denjenigen bekannter DDT-Mengen;
2. durch vergleichsweise Auszählung der Fliegen, welche die für DDT-Tote typische Flügelstellung (abgespreizte Flügel) zeigten.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse solcher Versuche mit zwei Fettmustern höheren DDT-Gehaltes.

Zu bemerken ist noch, daß der Mann mit dem meisten DDT im Depotfett (10 ppm DDT + DDE) im Jahre 1958

Geprüftes Material	Gefunden wurden in 1 g Fett			Zeit zur Abtöt. v. 50 % der Taufliegen (h)	% Fliegen mit abge- spreizten Flügeln
	DDT ppm	DDE ppm	DDT + DDE ppm		
DDT + DDE-Anteil aus 1 g					
Menschenfett a	8,2	1,8	10,0	15	89
10 γ 4,4'-DDT b	1,4	2,4	3,8	35	40
1 γ 4,4'-DDT				10	94
0 γ 4,4'-DDT				>80	10
				>80	3

Tabelle 2

Biologische Bestätigung der Ergebnisse chemischer DDT-Analysen in zwei menschlichen Fettproben

mit 91 Jahren gestorben ist, nachdem er bis zum Ende des 1. Weltkrieges als Maschinenschlosser gearbeitet hatte, dann bis 1944 Kartoffelhändler war, von 1944 bis 1948 als „Evakuierter“ im Erzgebirge, von da an in einer west-deutschen Großstadt als Rentner und im letzten Monat seines Lebens in einer Heil- und Pflegeanstalt gelebt hatte. Soweit festgestellt werden konnte, hatte er zu keiner Zeit seines Lebens beruflich mit DDT zu tun. Seine Lebensgeschichte und sein Sterben („Versagen des Herzens bei beginnender Pneumonie“) liefern keine Anzeichen für etwaige Gesundheitsstörungen durch das in seinem Körper deponierte DDT. Dagegen spricht auch das erreichte hohe Alter.

Zusammenfassung

Depotfett aus den Körpern von 21 Bewohnern der Deutschen Bundesrepublik, teils städtischer, teils ländlicher Herkunft, wurde auf seinen DDT-Gehalt untersucht. In zwei Fetten wurde kein DDT, in den anderen Fetten insgesamt wesentlich weniger DDT + DDE gefunden als USA-Autoren in dortigen menschlichen Fettproben ermittelt haben. Bei uns betrug der höchste gefundene Gehalt an DDT + DDE 10 mg pro 1 kg Fett. Biologische Vergleichsversuche bestätigten die Richtigkeit der Analyseergebnisse. Da das vorliegende Analysenmaterial noch relativ klein ist, wird die Arbeit durch Untersuchung weiterer Fettproben fortgesetzt werden.

Dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten und den Professoren W. Schulemann, R. Domenjoz und O. R. Klimmer danke ich für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Eingegangen am 22. Januar 1959

[A 936]

Analytisch-technische Untersuchungen

Das Verfahren zur Messung von Dampfdrucken nach Baur und Brunner

Dampfdrucke von Zink, Selen und Tellur

Von Dr. G. GATTOW und Prof. Dr. ARMIN SCHNEIDER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Dieses statische Verfahren benutzt eine übersichtliche, verbesserte Apparatur. Man kann damit selbst bei hohen Temperaturen noch recht rasch messen, und die Möglichkeiten einer experimentellen Störung sind gering. An Hand der neu und genauer gemessenen Dampfdrucke des Zn, Se und Te wird die Leistungsfähigkeit der Methode dargelegt.

Zur Bestimmung der Dampfdrucke bei hohen Temperaturen sind dynamische Verfahren, insbesondere die vielfach verwendete Mitführungsmethode¹⁾, wegen ihrer einfachen Versuchsanordnung vorteilhaft. Man benötigt aber lange Versuchszeiten und häufig tritt eine starke Verarmung der Oberfläche an verdampfender Komponente ein. Statische Verfahren werden da vorzuziehen sein, wo solche durch Diffusion nicht leicht auszugleichende Verarmungserscheinungen vermieden werden sollen, wie z. B. bei festen Bodenkörpern. Eine einfach zu handhabende und sehr universell anwendbare Methode ist erstmals von E. Baur und R. Brunner²⁾ angegeben und später mit Erfolg von W. Bues und H. v. Wartenberg³⁾, bzw. von G. Gattow und A.

Schneider⁴⁾ verwendet worden, um Reaktionsgleichgewichtsdrucke über festen, bzw. geschmolzenen Bodenkörpern [p_{GeO} über $(\text{Ge} + \text{GeO}_2)$, bzw. $p_{\text{Al}_2\text{Se}_3}$ über $(\text{Al}_2\text{Se}_3 + \text{Al})$] zu bestimmen. Da die Methode wiederholt auf Kritik gestoßen ist^{5, 6)}, haben wir untersucht, unter welchen Bedingungen sie verwendbar ist und berichten hier über das Ergebnis.

Das statische Verfahren von E. Baur und R. Brunner¹⁾ beruht auf der Ermittlung des Siedepunktes einer Substanz bei vorgegebenem Druck. Das Puffergas des Verdampfungsgefäßes ist durch einen Quecksilber-Tropfen, der sich in einem horizontalen Glasrohr befindet, von einem großen Vorratsvolumen abgetrennt. Bei kontinuierlicher

¹⁾ Vgl. z. B. O. Kubaschewski u. E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, London 1956; C. Wagner u. V. Stein, Z. physik. Chem. 192, 129 [1943].

²⁾ E. Baur u. R. Brunner, Helv. chim. Acta 17, 958 [1934].

³⁾ W. Bues u. H. v. Wartenberg, Z. anorgan. allg. Chem. 266, 281 [1951].

⁴⁾ G. Gattow u. A. Schneider, diese Ztschr. 68, 520 [1956].

⁵⁾ A. Eucken, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15, 27, 63 [1936]; J. Fischer, Helv. chim. Acta 18, 1028 [1935].

⁶⁾ Vgl. die Gegenbemerkung von E. Baur u. R. Brunner, Helv. chim. Acta 18, 1028 [1935] sowie W. Leitgeb, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14, 267 [1935].

Temperaturerhöhung bewegt sich dieser „Stempel“ beschleunigt bei Erreichen der Temperatur des Siedebeginns.

Beschreibung des Verfahrens

Die Versuchsanordnung läßt sich nach dem Vorbild der V. Meyerschen Dampfdichteapparatur⁷⁾ in der Form gestalten, die ihr W. Nernst⁸⁾ für das Arbeiten bei hohen Temperaturen gegeben hat und mit der H. v. Wartenberg⁹⁾ die Dampfdichten einer größeren Anzahl hochsiedender Metalle gemessen hat. Die Apparatur wurde dann von E. Baur und R. Brunner¹⁾ speziell zur Bestimmung von Dampfdrücken umgebaut und von W. Bues und H. v. Wartenberg⁸⁾ in etwas umgeänderter Form für Messungen an Germaniumsuboxyd verwendet. Wir benutzten bei unseren Versuchen im Prinzip dieselbe Versuchsanordnung, verfeinerten sie jedoch auf Grund von Erfahrungen sowohl im Anzeige- als auch im Ofenteil, um die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen⁴⁾.

Die zu untersuchende Substanz befand sich in einem kleinen Tiegel, der vor dem Versuch im Vakuum bei 1300 °C mehrere Stunden

lang ausgeglüht wurde, und der seinerseits in einem Röhrentiegel¹⁰⁾ aus Pythagoras-Masse stand. Dieser Röhrentiegel enthielt zur Volumenverminderung in seinem oberen Teil ein Pythagoras-Füllrohr und war über Duran-Glas an einen Schliff aus Jenaer-Gerätglas angeschmolzen, der über eine Glasspirale den Ofen mit dem Anzeigeteil verband (vgl. Abb. 1 und 2).

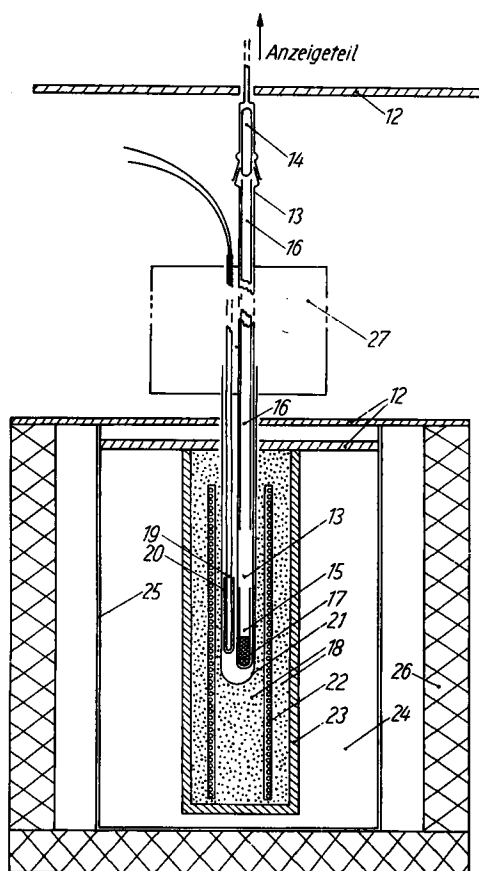


Abb. 1. Ofenteil

Abb. 1. Ofenteil

1. Puffervolumen (2000 cm³), — 2. Kapillare (Ø 2 mm) mit eingetragener Strichteilung von 0 bis 500 mm, — 3. Hg-Tropfen, — 4. Spiegel, — 5. Hg-Vorratsgefäß, — 6. Hg-Auffanggefäß, — 7. U-Rohr-Manometer mit Hg-Füllung, — 8. Maßstab mit mm-Teilung, — 9. Lupe, — 10. Zusätzliches Puffervolumen (20 bis 100 cm³), — 11. Glasrohrspirale, — 12. Wärmeabstrahler, — 13. Pythagoras-Röhrentiegel mit Glasschliff (300 mm lang, 7 mm Ø innen), — 14. Glasfüllkörper, — 15. Pythagoras-Röhrentiegel (50 mm lang, 4 mm Ø innen), — 16. Pythagoras-Füllkörper (300 mm lang, 3 mm Ø innen), — 17. Substanz, — 18. Haldenwanger-Isolationsmasse („Nr. 150“), — 19. Thermoelement-Schutzrohr aus Pythagoras-Masse (300 mm lang, 3 mm Ø innen), — 20. Röhrentiegel aus Sinterkorund (30 mm lang, 6 mm Ø innen), — 21. Pythagoras-Röhrentiegel (200 mm lang, 17 mm Ø innen), — 22. „Megapyr“-Heizdraht (Ø 0,5 mm) auf Ergon-Körper, — 23. Schamotte-Röhrentiegel, — 24. Kieselgur, — 25. Ofenmantel aus Eisenblech, — 26. Wärmeisolator (Ziegelsteine), — 27. Wasserkühlung, — H1, H2, H3, H4-Hochvakuumhähne, — H5 Kapillarahne

⁷⁾ V. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 313 [1890].

⁸⁾ W. Nernst, Z. Elektrochem. 9, 622 [1903].

⁹⁾ H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 56, 320 [1908].

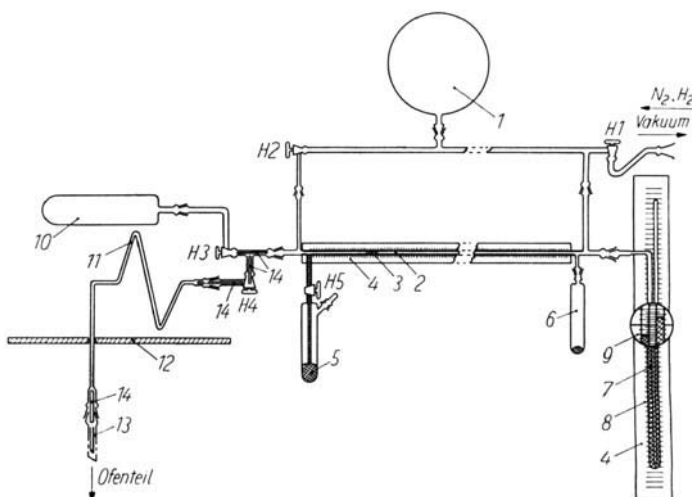


Abb. 2. Anzeigeteil (Einzelheiten vgl. Legende zu Abb. 1).

Der Ofen (Abb. 1), der von Wärmeisolatoren umgeben und durch eine Asbest-Platte abgedeckt war, bestand aus einer Heizwicklung auf einem röhrenförmigen Ergon-Körper, der beiderseitig (innen und außen) von Haldenwanger-Isolationsmasse („Nr. 150“) umschlossen war und in einem Schamotte-Röhrentiegel stand. Dieses eigentliche Heizungssystem war nach innen durch einen Röhrentiegel aus Pythagoras-Masse und nach außen von einem Mantel aus Eisenblech begrenzt. Der Raum zwischen Schamotte-Tiegel und Ofenmantel war mit Kieselgur ausgefüllt. Die Temperatur wurde mit einem Pt-PtRh-Thermoelement bestimmt. Die Heißlötstelle des Thermoelementes wurde ungefähr auf die Höhe des obersten Drittels der geschmolzenen Versuchssubstanz gebracht. Die Drähte, die vollständig isoliert waren, steckten in einem Thermoelementschutzrohr aus Pythagoras-Masse, dessen einseitige Zuschmelzung von einem kleinen Röhrentiegel aus Sinterkorund umgeben war, um annähernd denselben Wärmeübergang wie bei der Versuchssubstanz zu gewährleisten¹¹⁾.

Der Anzeigeteil (Abb. 2) bestand aus der genau waagrecht angebrachten Kapillare für die Aufnahme des Quecksilbertropfens mit eingetragener mm-Teilung (0 bis 500 mm), dem Quecksilber-vorrats- und -auffanggefäß und aus dem eigentlichen sowie dem bei Bedarf zu verwendenden zusätzlichen Puffervolumen. Der bei der Einzelmessung vorgegebene Druck wurde an einem Quecksilber-U-Rohr-Manometer mit Hilfe einer starken Lupe und Spiegelglasskala auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{5}{100}$ mm Hg genau bestimmt.

Um eine reibungslose Bewegung des Hg-Tropfens in der Kapillare zu erreichen, wurde diese mit Phosphorsäure (84,5 % H₃PO₄ p. a., E. Merck) geschmiert. Konzentrierte Schwefelsäure (vgl. ⁸⁾) hat sich nach unseren Erfahrungen als Gleitmittel weniger bewährt.

Bei den Versuchen wurde die Substanz in den kleinen Tiegel eingefüllt, dieser und das Pythagoras-Füllrohr in das Reaktionsrohr gesenkt, die Spirale aufgesetzt und mit dem Anzeigeteil verbunden. Nach Öffnen der Hähne H1 bis H5 (vgl. Abb. 2) evakuierte man die Anlage, wobei Quecksilber aus dem Vorratsgefäß in die Kapillare stieg. Daraufhin wurden die Hähne H5 und H2 geschlossen und der Hg-Tropfen wanderte solange in der Kapillare, bis er die Ausgangsstellung erreichte (Öffnen des Hahnes H2). Nachdem die gesamte Anlage auf weniger als 10⁻³ mm Hg evakuiert war, wurde nach einiger Zeit das Puffergas (H₂, N₂ oder Ar)¹²⁾ eingefüllt. Nach Erreichen des gewünschten Druckes schloß man den Hahn H1 (je nach Bedarf auch Hahn H3), heizte den Ofen auf eine bestimmte Temperatur, stellte eine konstante Temperatur-

¹⁰⁾ Die Röhrentiegel wurden vor Gebrauch auf absolute Vakuumdichtigkeit geprüft: Sie mußten bei 1300 °C ein Vakuum von weniger als 10⁻³ mm Hg mehrere Stunden konstant halten.

¹¹⁾ Bei Eichversuchen gegen α -Al₂O₃ zeigte es sich, daß bei geringen Aufheizgeschwindigkeiten (bei weniger als 5,5 °C/min) der Wärmeübergang bei dem Thermoelement und der Versuchssubstanz gleich war.

¹²⁾ Die Gase wurden nach den üblichen Methoden von organischen Verunreinigungen, Sauerstoff, CO₂ und Feuchtigkeit befreit.

erhöhung ein, schloß den Hahn H2¹³) und begann mit der Messung. Die Lage des Hg-Tropfens in der Kapillare wurde alle 10 °C (entsprechend der Aufheizgeschwindigkeit alle 2 bis 4 min), und der vorgegebene Druck alle 100 °C überprüft, wobei vor jeder Messung das Quecksilber mit Hilfe eines Klopfers leicht erschüttert wurde. Der Hg-Tropfen bewegte sich bei richtiger Versuchsführung nur sehr wenig, bis die Siedetemperatur unter dem vorgegebenen Druck erreicht war, worauf der Tropfen mit einer ziemlich schnellen, aber konstanten Bewegung antwortete, bis die eingebrachte Versuchssubstanz verdampft war.

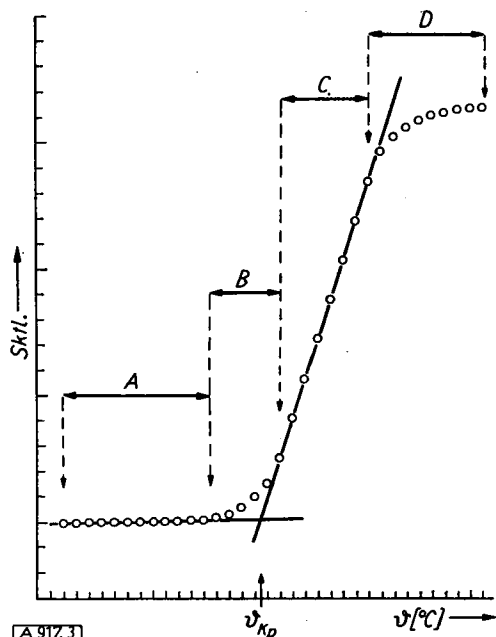


Abb. 3. Lage des Hg-Tropfens mit steigender Temperatur. A. Vorperiode, — B. Übergangsperiode, — C. Siedeperiode, — D. Nachperiode, — t_{Kp} = Siedepunkt

Zur Auswertung der Versuche wurde die Lage des Hg-Tropfens (in Skalenteilen) gegen die jeweilige Temperatur graphisch aufgetragen (vgl. Abb. 3¹⁴). Die erhaltenen Meßkurven setzen sich aus vier Teilen zusammen: der geradlinigen Vorperiode A, der nach oben konkav gewölbten Übergangsperiode B, der steil ansteigenden geradlinigen Siedeperiode C und der abfallenden Nachperiode D. Verlängert man sowohl die Vor- als auch die Siedeperiode, so schneiden sich die beiden Geraden in einem Punkt, der dem Siedepunkt bei dem jeweilig vorgegebenen Druck entspricht.

Brauchbarkeit und Anwendungsbereich des Baur-Brunner-Verfahrens

Um die Methode und die Anlage auf ihren Anwendungsbereich und ihre Brauchbarkeit zu überprüfen, bestimmten wir unter einer möglichst großen Variation der Versuchsbedingungen die Dampfdrucke von Zink, Selen und Tellur, nachdem Blindversuche ohne Substanz gezeigt hatten, daß sich der Hg-Tropfen nur sehr wenig, entsprechend der thermischen Ausdehnung des Füllgases in der Kapillare bewegt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen (vgl. dazu die Meßkurven A bis F in Abb. 4; die Kurve F stellt die annähernd ideale Form einer Meßkurve unter optimalem Ausschluß aller Fehlermöglichkeiten dar):

1. Die Messungen werden nicht durch die Art des Füllgases (H₂, N₂ oder Ar) beeinflusst, sofern diese nicht mit der Substanz (Schmelze oder Dampf) reagieren.
2. Ein zusätzliches Puffervolumen zwischen verdampfender Substanz und Hg-Tropfen verändert nicht die Lage des extra-

¹³) Durch Vorversuche wurde der ungefähre Siedebeginn bestimmt. Die Einstellung der konstanten Temperaturerhöhung geschah 300 °C, das Schließen des Hahnes H2 ungefähr 100 °C unterhalb dieser Temperatur.

¹⁴) Die Kurve wurde bei einer Dampfdruckbestimmung des Zinks gewonnen.

polierten Siedepunktes, sondern nur die Form der Meßkurve: Die Vor- und Siedeperiode schneiden sich unter einem sehr stumpfen Winkel, wodurch die Extrapolation der Siedetemperatur ungenauer wird (siehe Abb. 4A). Allerdings hat dieses zusätzliche Puffervolumen den Vorteil, daß die Methode gegen Einflüsse beim Siedevorgang (Stoßen der Schmelze usw.) unempfindlich wird und daß sich der Hg-Tropfen mit konstanter Geschwindigkeit bewegt.

3. Ohne Einfluß auf die Ergebnisse ist die Größe der Oberfläche des Bodenkörpers. Obgleich bei einer größeren Oberfläche, wegen des Herausschleuderns einer größeren Anzahl von Molekeln, die Neigung der Siedeperiode steiler ist, so tritt doch der Nachteil auf, daß das Gebiet der Übergangsperiode unliebsam ausgedehnt ist (siehe Abb. 4B).

Da nach Eucken⁵) wegen der Porosität des Gefäßmaterials ein zu niedriger Siedepunkt gefunden werden soll (Eintritt von atmosphärischer Luft durch die Poren des Gefäßes in die Schmelze), verwendeten wir für die Substanzen kleine Einsatztiegel, die in dem eigentlichen Reaktionsrohr standen. Wir konnten jedoch bei unseren Versuchen die Annahme von A. Eucken nicht bestätigen und fanden in keinem Falle Abweichungen von den sonstigen Werten, sofern nur die Reaktionsgefäße und Einsatztiegel im Vakuum längere Zeit sorgfältig vor jedem Versuch ausgeheizt wurden. Da sich geringste Druckänderungen durch eine entsprechende Bewegung des Hg-Tropfens bemerkbar machen, wurden Gaseinbrüche usw. durch Wegschnellen des Hg-Tropfens sofort angezeigt.

4. Um ein Überhitzen und Stoßen eines flüssigen Bodenkörpers, das sich durch lebhaft Sprünge des Einsatztiegels im Reaktionsrohr oder Herausschleudern des schmelzflüssigen Materials äußerte, zu vermeiden, fügten wir häufig „Siedesteine“ in Form von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (ungefähre Korngröße: 0,05 mm \varnothing) den zu untersuchenden Substanzen bei. Ein solcher Zusatz verschiebt weder den Siedepunkt, noch verändert er die Form der Meßkurve.

5. Benutzt man verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten, so zeigt sich, daß der Siedepunkt scheinbar von der Erhitzungs-

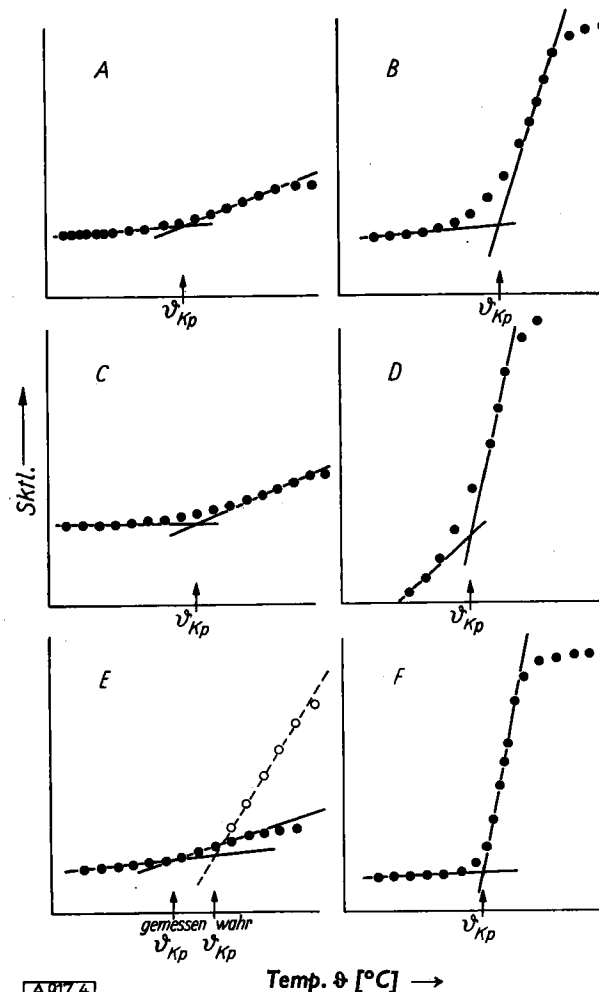


Abb. 4. Lage des Hg-Tropfens mit steigender Temperatur. A—E: Verschiedene Formen beobachteter Meßkurven beim Arbeiten unter variablen Bedingungen. F: Optimale Form der Meßkurve

geschwindigkeit abhängig werden kann. Als ungefähre obere Grenze der Aufheizgeschwindigkeit, bei der die Dampfdrucke im $\log p$ - $1/T$ -Diagramm noch auf einer Geraden liegen, wurde bei unserer Meßanordnung ein Wert von $5,5^\circ\text{C}/\text{min}$ beobachtet. Beim Überschreiten dieses Wertes fanden wir mit zunehmendem Druck eine immer stärkere Abweichung von der Dampfdruckkurve: bei einer zu großen Aufheizgeschwindigkeit eilt nämlich die gemessene Temperatur der wahren Temperatur der Versuchssubstanz (hohe Wärmekapazität wegen großer Masse bei annähernd gleicher Wärmeleitfähigkeit) voraus (vgl. dazu Abb. 5), d. h. man mißt bei vorgegebenem Druck zu hohe Temperaturen.

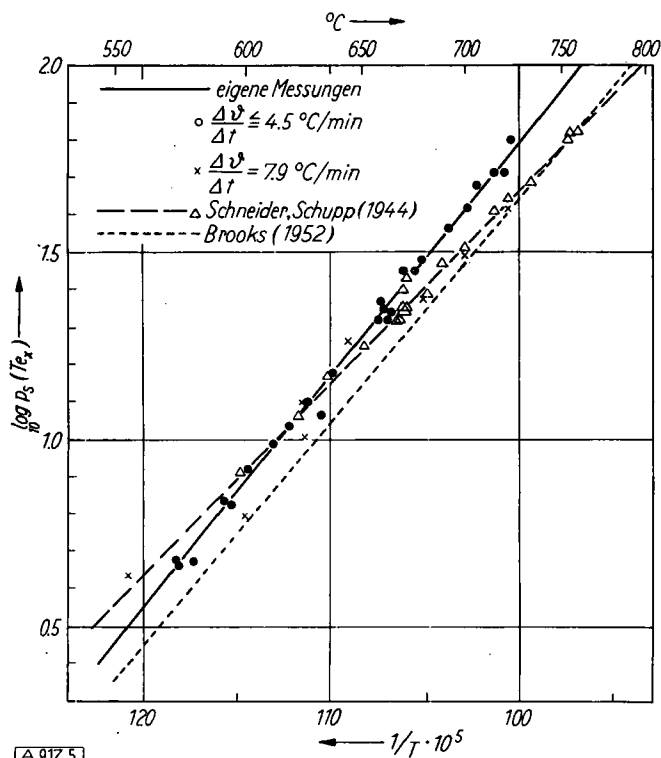


Abb. 5. Dampfdruckkurven des Tellurs nach Schneider und Schupp¹⁹ bzw. Brooks¹⁸) und aus eigenen Meßwerten

Ohne Einfluß auf die Lage des Siedepunktes ist die Art der Aufheizung. Man findet keinerlei Abweichung, ganz gleich, ob man mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit (jedoch kleiner als $5,5^\circ\text{C}/\text{min}$) arbeitet oder ob man mittels eines Fallbügelreglers eine bestimmte Temperatur (Temperaturkonstanz: $\pm 2^\circ\text{C}$) vorgibt, bis zur Einstellung des Gleichgewichtes Schmelze-Dampf (gekennzeichnet durch die fixe Lage des leichtbeweglichen Hg-Tropfens) wartet und erst dann wieder eine neue Temperatur wählt usw.

6. Eine Änderung des Volumens, das der Gasphase zwischen Oberfläche der Schmelze und Kondensationszone zur Verfügung steht, beeinflusst im Prinzip die Siedetemperatur nicht. Verkleinert man das Volumen sehr stark, so hat man, wegen der geringen Anzahl von Molekeln im Gaszustand, einen fast kontinuierlichen Übergang zwischen Vor- und Siedeperiode und erhält deshalb bei der Extrapolation leicht einen zu tiefen Siedepunkt (siehe Abb. 4C). Erhöht man andererseits das Volumen über die optimale Größe, so macht sich die thermische Ausdehnung des Füllgases unliebsam bemerkbar, da sie den Prozeß vor und während der Verdampfung der Substanz überlagert (siehe Abb. 4D). Die Extrapolation der Siedetemperatur wird auch hier wieder recht unsicher.

Die günstigste Größe des Volumens ist von Fall zu Fall verschieden und muß für jede Substanz durch Vorversuche festgestellt werden.

7. Ohne Einfluß auf die Messungen ist die Menge der Substanz, sofern nicht ein Minimalbetrag unterschritten wird. Diese Minimalmenge beträgt in unserer Meßanordnung ungefähr 200 bis 500 mg und muß für jede Substanz durch Vorversuche bestimmt werden, da sie von der Verdampfungs geschwindigkeit abhängt. Unterschreitet man diesen Betrag, so findet man zu tiefe Siedetemperaturen. Dies läßt sich zwanglos dadurch erklären, daß die Substanz bereits verdampft ist, ehe oder kurz nachdem der Siedepunkt erreicht ist und daß man dann fälschlicherweise die Übergangsperiode als Siedeperiode ansieht (siehe Abb. 4E).

8. Die Größe des eigentlichen Puffervolumens (2000 cm^3) und die Schwankungen der Raumtemperatur beeinflussen die Meß-

ergebnisse nicht. Eine extreme Verkleinerung des Volumens bewirkt lediglich eine Hemmung der Bewegung des Hg-Tropfens.

9. Der Anwendungsbereich dieser Methode erstreckt sich auf Drucke zwischen etwa 5 und 150 mm Hg. Arbeitet man bei einem vorgegebenem Druck von weniger als 5 mm Hg, dann befinden sich zu wenig Molekeln (oder Atome) des Füllgases in der Apparatur, um das plötzliche Heraustreten von Partikeln aus der Schmelze in den Gaszustand beim Siedepunkt auf den Hg-Tropfen zu übertragen (Form der Meßkurve: siehe Abb. 4A). Bei einem Druck von mehr als 150 mm Hg stört die thermische Ausdehnung des Füllgases, die eine zusätzlich schnellere Bewegung des Hg-Tropfens hervorruft (Form der Meßkurve: siehe Abb. 4D).

Hält man die entsprechenden Versuchsbedingungen ein und beachtet die erläuterten Fehlerquellen, so scheint die Methode durchaus sehr allgemein anwendbar und größenordnungsmäßig gleich genau zu sein wie die bisher bekannten.

Dampfdrucke von Zink

Für die Bestimmung der Dampfdrucke benutzten wir Zn-Granalien (p. a., für forensische Zwecke, E. Merck) und arbeiteten sowohl mit Wasserstoff als auch mit Stickstoff als Füllgasen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $4,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ pro min. In dem entsprechenden Temperaturgebiet (550 bis 650°C) läßt sich die allgemeine Dampfdruckgleichung mit Hilfe von 10 Meßwerten in der einfachen Form wiedergeben (in mm Hg):

$$10 \log p(\text{Zn}) = - \frac{6,079 \cdot 10^4}{T} + 8,011$$

Daraus folgt für die Verdampfungswärme:

$$L_e = 27,8 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Kubaschewski und Evans¹⁸) tabellierten Wert von $28,1 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ (für 600°C berechnet).

Dampfdrucke von Selen

Für die Bestimmung der Dampfdrucke wurde Selen in Platten (Riedel-de Haen, Glührückstand: $10^{-4}\%$, als geringste Verunreinigungen spektralanalytisch nachgewiesen: Al, Cu, S) verwendet, das vor jedem Versuch sorgfältig entgast wurde. Füllgas: Stickstoff; Aufheizgeschwindigkeit: $4,5 \pm 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die Dampfdruckkurve des Selens (9 Meßwerte) läßt sich zwischen 400 und 550°C durch folgende Gleichung beschreiben (in mm Hg):

$$10 \log p(\text{Se}_x) = - \frac{5,510 \cdot 10^4}{T} + 8,668$$

In dem gemessenen Temperaturgebiet ergibt sich für die durchschnittliche Verdampfungswärme:

$$L_e = 25,5 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$$

Dieser Wert liegt zwischen den in der Literatur angegebenen Werten: $22,8^{18, 17})$ und $26,8^{18}) \text{ kcal/Mol}$.

Dampfdrucke von Tellur

Über die Dampfdrucke des Tellurs liegen in der modernen Literatur abweichende Angaben vor: A. Schneider und K. Schupp¹⁹) geben für Tellur eine Verdampfungswärme von $23,8 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$ (bei 600 bis 750°C) an, während L. S. Brooks¹⁸) eine abweichende Dampfdruckkurve mit $L_e = 27,26 \pm 0,07 \text{ kcal/Mol}$ (bei 500 bis 900°C) bestimmte (vgl. Abb. 5).

Wir verwendeten ein reines, kristallisiertes Te-Präparat. Als Füllgas wurde sowohl Stickstoff als auch Argon be-

¹⁸) O. Kubaschewski u. E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, London 1956.

¹⁹) L. S. Brooks, J. Amer. chem. Soc. 74, 227 [1952].

¹⁷) V. V. Illarionov u. L. M. Lapina, Doklady Akad. Nauk UdSSR 174, 1021 [1957].

¹⁸) K. Niwa u. Zen-ich-Shibata, J. Faculty Sci., Hokkaido Univ. [3] 3, 53 [1940].

¹⁹) A. Schneider u. K. Schupp, Z. Elektrochem. 50, 163 [1944].

nutzt; die Aufheizgeschwindigkeiten betrugen: 2,7, 4,5 und $7,9 \pm 0,5^\circ\text{C/min}$.

Zwischen 550 bis 750°C läßt sich die Dampfdruckkurve des Tellurs (Abb. 5) durch folgende Gleichung wiedergeben (in mm Hg):

$$10 \log p(\text{Te}_x) = - \frac{6,196 \cdot 10^3}{T} + 7,977$$

Für die Verdampfungswärme ergibt sich daraus als mittlerer Wert:

$$L_e = 28,3 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$$

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme und -entropie, so würde sich für 550 bis 900°C überschlagsmäßig eine durchschnittliche Verdampfungswärme von $27,5 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$ ergeben, was auch in Übereinstimmung zu den Messungen von L. S. Brooks¹⁸⁾ ($27,26 \pm 0,07 \text{ kcal/Mol}$) steht. Vergleicht man die Dampfdruckkurve des Tellurs, gemessen von A. Schneider und K. Schupp¹⁹⁾, mit den neu bestimmten Dampfdrucken, so zeigt sich (vgl. Abb. 5), daß im $\log p$ - $1/T$ -Diagramm die beiden Geraden sich bei ungefähr 600°C überschneiden und daß die A. Schneider-K. Schuppsche Gerade fast mit unserer Dampfdruckkurve, die mit einer zu hohen Aufheizgeschwindigkeit ($7,9^\circ\text{C/min}$) erhalten wurde, zusammenfällt.

Wie oben unter Punkt 5 der Diskussion gezeigt, werden bei dieser hohen Aufheizgeschwindigkeit zu kleine Dampfdruckwerte gemessen. Möglicherweise sind die von A. Schneider und K.

Schupp¹⁹⁾ bei höheren Temperaturen ebenfalls offenbar zu niedrigen Werten dadurch entstanden, daß durch den Trägergas-Strom eine Abkühlung der Probenoberfläche verursacht wurde, die bei steigenden Temperaturen stärker ins Gewicht fallende Abweichungen zur Folge hatten. Wir geben deshalb der hier wiedergegebenen Dampfdruckkurve gegenüber den früher publizierten Werten von A. Schneider und K. Schupp¹⁹⁾ den Vorzug. — Darüber hinaus scheint uns gerade dieser Befund auf einen Vorteil der hier verwendeten Methode gegenüber der Mitführungsmethode hinzuweisen, bei der die Temperaturmessung der dem Trägergasstrom ausgesetzten Oberfläche unter Umständen beträchtliche, schwer kontrollierbare Fehler verursachen kann.

Hinsichtlich der Verwendbarkeit der Methode zur Bestimmung von Gleichgewichts- und Dissoziationsdrucken bei anorganischen Stoffen verweisen wir auf anderweitige Mitteilungen^{4, 20, 21)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Metall-Gesellschaft A.G. sind wir für finanzielle Förderung zu Dank verbunden.

Eingegangen am 30. September 1958 [A 917]

²⁰⁾ Bei der Auswertung der Dampfdrucke von Al_2Se_3 über $\text{Al}_2\text{Se}_3 + \text{Al}$ als Bodenkörper ist uns irrümlicherweise ein Fehler unterlaufen⁴⁾, der im folgenden korrigiert werden soll: Freie Energie der Reaktion $\frac{1}{2} (\text{Al}_2\text{Se}_3)_\text{fl} + \frac{1}{2} (\text{Al})_\text{fl} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Se}_3\text{gas}$: $\Delta G = 54,8 \cdot 10^3 - 31,6 \cdot T$ (cal/Mol Al_2Se_3) statt $\Delta G = 54,8 \cdot 10^3 - 44,8 \cdot T$. Unverändert bleibt: $-\Delta H_{\text{Al}_2\text{Se}_3(\text{gas})} = 25,7^\circ\text{kcal/Mol}$ Normalentropie $S = 73,5 \text{ cal/Mol}$.

²¹⁾ G. Gattow, Naturwissenschaften 45, 623 [1958] und Naturwissenschaften 46, im Druck [1959]. Bestimmung der thermochemischen Daten von Ti_2CO_3 , Ti_2CS_3 und Ammino-trithiocarbonaten aus den Dissoziationsdrucken zwischen 30 und 320°C .

Zuschriften

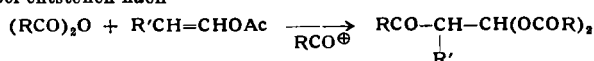
Addition von Carbonsäureanhydriden an Vinylacetat

Von Dr. ADOLF WAGNER und Dr. U. RALL

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Vinylacetat ist vielen Additionsreaktionen zugänglich. Wir konnten nun zeigen, daß auch Säureanhydride angelagert werden können.

Wird Acetanhydrid in der Kälte mit einigen Tropfen Perchlorsäure (70proz.) oder mit Silberperchlorat und Acetylchlorid versetzt und dann Vinylacetat zugegeben, so kann nach dem Zersetzen des überschüssigen Acetanhydrids mit Wasser 1.1-Di-acetoxybutanon-(3) durch Destillation ($K_{p,0,08} 86-87^\circ\text{C}$) gewonnen werden. Die Reaktion kann auch auf andere Fettsäureanhydride und auch auf β -alkylsubstituierte Vinylester übertragen werden. Dabei entstehen nach



die Aldehyddiacylate von β -Ketoaldehyden.

Variation der Vinylkomponente: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$ (28 %), CH_3 (51 %), C_2H_5 (62 %).

Variation des Anhydrids: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (12 %), C_3H_7 (10 %).

Eingegangen am 29. Januar 1959 [Z 741]

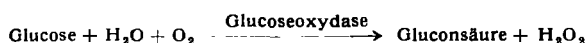
Glucosewert-Bestimmung mit Glucoseoxidase

Von Prof. Dr. H. H. SCHLUBACH und Dr. K. REPENNING*)

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität München

A. Palmer¹⁾ hat eine Methode zur Bestimmung des Glucose-Gehaltes von Hydrolysaten einiger Polysaccharide veröffentlicht. Sie hat dabei die Erkenntnis von D. Keilin und E. F. Hartree²⁾ verwertet, daß der manometrisch gemessene Sauerstoff-Verbrauch einer Mischung von Glucose, Notatin (Glucoseoxydase aus *Penicillium notatum*) und Katalase in gepufferter Lösung der Glucose-Konzentration proportional ist.

Diese Methode läßt sich wesentlich verbessern, wenn man die von der Fa. C. F. Boehringer & Soehne, Mannheim, zur enzymatischen Blutzucker-Bestimmung empfohlene Testkombination verwendet. Hierbei wird das bei der Reaktion



gebildete Wasserstoffperoxyd mit o-Dianisidin mittels Peroxydase zu einem braunen Farbstoff umgesetzt, der bei 436 m μ kolorimetriert werden kann.

Bestimmung des Glucose-Gehaltes in Polyfructosanen: Etwa 10 mg des Polysaccharides werden in einem 5 cm³ Meßkölbchen mit etwa 2 cm³ n-Schwefelsäure 48 h bei 20°C gehalten. Dann versetzt man mit etwas weniger als der berechneten Menge n-KOH und füllt auf 0,2 cm³ der Lösung werden mit 5,0 cm³ des Glucose-Reagenzes (Boehringer) versetzt und nach 35 min im ELCO 2 (Zeiss) bei 436 m μ kolorimetriert. Als Vergleich dient eine von der Firma mitgelieferte Standardglucose-Lösung. Ein Blindwert wird mit 0,2 cm³ Wasser und 5,0 cm³ Reagenz ausgeführt.

Die Prüfung einiger Oligosaccharide³⁾ ergab folgende Werte (jedes Oligosaccharid enthält jeweils eine Molekel Glucose):

Oligosaccharid	ber.	gef.	Jodometr.
Hexasaccharid	16,7	16,7	16,6
Oktasaccharid	12,5	12,1	12,9
Hendeka-saccharid	9,0	8,5	9,0

Ein Lävian aus *B. mesentericus* ergab: kolorimetrisch 2,0 %; jodometrisch 2,1 %.

Diese Glucose-Bestimmung benötigt erheblich geringere Mengen ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{50}$) an Kohlenhydrat als die von F. Auerbach und E. Bodländer⁴⁾, ohne daß der Arbeitsaufwand steigt. Außerdem ist das Verfahren spezifisch für Glucose, da von anderen Monosacchariden nur Mannose mit 0,98 % im Vergleich mit Glucose = 100 %) oxydiert wird.

Eingegangen am 10. Februar 1959 [Z 742]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ Biochemic. J. 48, 389 [1951]. — ²⁾ Ebenda 42, 221 [1948]. — ³⁾ Liebig's Ann. Chem. 674, 126 [1958]. — ⁴⁾ Diese Ztschr. 36, 602 [1923].

Zur Acetylierung von Kohlenhydraten

Von Prof. Dr. H. H. SCHLUBACH und Dr. K. REPENNING*)

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität München

Bei der üblichen Methode der Acetylierung von Kohlenhydraten mit Essigsäureanhydrid in Pyridin¹⁾ ergeben sich dadurch Schwierigkeiten, daß höhere Oligo- und Polysaccharide in Pyridin schwer löslich sind. Wir haben diese zu umgehen gesucht, indem wir das Saccharid in möglichst wenig Wasser lösten und Pyridin bis zur Ausfällung zusetzten. Dieser Weg brachte drei Nachteile mit sich: Einmal waren vielfach sehr große Pyridin-Mengen erforderlich,